

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-246233

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和60年(1985)12月5日
C 03 B 37/018 8216-4G
C 03 C 13/04 6674-4G
// G 02 B 6/00 S-7370-2H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 光ファイバ用ガラス母材の製造方法

⑯ 特 願 昭59-100639

⑰ 出 願 昭59(1984)5月21日

⑱ 発 明 者 京 藤 倫 久 横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

⑲ 発 明 者 河 内 宏 司 横浜市戸塚区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

光ファイバ用ガラス母材の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) コア相当部が P_2O_5 を含有する石英からなり、クラッド相当部が純石英である光ファイバ用石英系多孔質母材を焼結して透明ガラス母材を製造する方法において、該多孔質母材を重水素系ガスを含むガス雰囲気にて加熱処理した後、フッ素系ガスを含むガス雰囲気にて加熱処理し、それによりコア相当部にはODを少なくとも1~20 ppm 添加し、クラッド部にのみフッ素を添加することを特徴とする光ファイバ用ガラス母材の製造方法。
- (2) 多孔質母材を重水素系ガスと塩素系ガスとを含むガス雰囲気にて加熱処理する特許請求の範囲の第(1)項に記載の光ファイバ用ガラス母材の製造方法。
- (3) 多孔質母材を重水素系ガスを含む雰囲気、もしくは重水素系ガスと塩素系ガスとを含む

雰囲気にて加熱処理を行うより前または後に、塩素系ガスを含む雰囲気にて加熱処理する特許請求の範囲の第(1)項または第(2)項に記載の光ファイバ用ガラス母材の製造方法。

- (4) フッ素系ガスを含むガス雰囲気中で加熱処理する以前に、コア相当部が収縮する温度に達するまで加熱処理しておく特許請求の範囲の第(1)~(3)項のいずれかに記載される光ファイバ用ガラス母材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、光ファイバ用ガラス母材の製造方法に関するものであり、更に詳細に述べるならば、光ファイバ用のガラス微粒子堆積体即ち多孔質母材(以下ではスート母材という)を作製し、高温炉で焼結し透明ガラス化する方法に於て、コア相当部に少量の P_2O_5 と重水をドーピングすることにより、クラッド相当部に選択的にフッ素を容易に添加できて、コア・クラッド間の屈折率差を添加フッ素量から調整することのでき

る光ファイバ用ガラス母材の製造方法に関するものである。

従来の技術

光ファイバは、通常、第1図に示すように、コア部と呼ばれる光の通る中心部1とクラッド部と呼ばれる周辺部2から成っている。コア部1の屈折率 n_1 は、光を伝送する都合上、第1図の屈折率分布に示すように、クラッド部2の屈折率 n_2 より高くしてある。

そして、コアとクラッドの比屈折率差 Δn 、

$$\Delta n = (n_1 - n_2) / n_1$$

を高くすることにより、クラッド面で全反射する受光角を大きくすることができ、光ガラスファイバを曲げた場合のパワーロスが小さくなる等の利点がある。 Δn を高くする方法としては、火炎加水分解法によるスト母材製造に於いて、スト母材のコア相当部に GeO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等の金属酸化物ドーパントを添加してコア部1の屈折率 n_1 を大きくする方法と、あるいは、スト母材のクラッド相当部にフッ素系ガスを

(3)

相の存在は光伝送上の損失原因(すなわち散乱損失)となり、好ましくない。加えて、光ファイバの断線の原因となる。また、 TiO_2 を用いた場合には Ti^{3+} に由来する着色を生じることがある。

- (3) ドーパントが多量に入ることによってガラス内に構造的な欠陥が生じ、該欠陥に由来する紫外線吸収や、欠陥と H_2 ガスの結合によるOH基吸収の発生等が起こり、ファイバの光学特性が悪くなる。これはドーパントにおいては、 Al^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Ge^{3+} など4価より低価バレンスの方が比較的安定なことに起因すると考えられている。

これに対して後者のクラッド相当部にフッ素系ガスを添加して屈折率 n_2 を下げる方法は、上記の不都合を解消する上で非常に有効である。この方法は、コア部を純シリカ、あるいは純シリカに GeO_2 等のドーパントを添加して高屈折率とし、クラッド部のみを少なくとも一時期、フッ素系ガス

(5)

添加し、クラッド部の屈折率 n_2 を下げる方法が考えられる。これ等の方法はVAD法、OVPO法として、それぞれ特公昭57-40096号、米国特許第3,757,292号明細書に記載されている。

ところが、前者のドーパント添加によるコア部1の屈折率 n_1 を大きくする方法の場合、上記ドーパントの増加に伴い、次の問題点が生じる。

- (1) ドーパント量を増やすと、ドーパント添加に伴う光散乱(レイリー散乱)が生じ、かつ、この散乱の大きさは、ドーパント量に比例する。この散乱は伝送損失を増加せしめ、光伝送上好ましくない。
- (2) ドーパントを多量に添加すると、ガラス母材中に、気泡や単結晶を生じさせ易い。例えば、 GeO_2 を用いた場合、 GeO_2 ガスに由来する気泡を生じさせることがある。 Al_2O_3 を用いた場合では Al_2O_3 結晶のクラスターを生じさせ易い。かかる気泡や結晶

(4)

を含む雰囲気中で高温加熱することによつてクラッド部にフッ素を添加し、クラッド部の屈折率を下げ、最終的に透明ガラス母材を得る方法である。

しかしながら、この方法に於いても、以下のような問題が生じていた。すなわち、フッ素系ガス雰囲気内において単純に高温加熱したのでは、スト母材のコア部にまで均一にフッ素が添加され、その結果として Δn を高くすることができない。そこで従来、脱水-焼結工程において、クラッド部のみフッ素を添加する方法が提案され実用化されている(例えば特開昭55-67533号公報等)。そこでは、フッ素系ガスを投入する時点の炉内の温度が、クラッド部のみフッ素を添加するための重要な条件になつている。

元来フッ素は非常に反応性に富んでいるためクラッド部のみフッ素を添加するための高温炉内の温度制御、フッ素系ガス濃

(6)

度及び処理時間の制御が非常にむずかしい。このため、従来のドーパント分布及びガラス密度分布をもつたスート母材に対してクラッド相当部にのみフッ素添加を行うには±30℃程度の厳密な温度制御が必要であり、この方法により所期のΔnの値の光ファイバをつくるのが極めて困難であつた。

一方、従来法においては、ファイバ中の不純物、特に残留水分の除去に関する問題がある。コア部の伝送損失特性を低くするためには、ファイバ中の残留水分量(OH基量)を極力抑え、OH基に由来する吸収をなくす必要がある。このため、スート母材を塩素を含む高温雰囲気中にて処理することにより、OH基を除去する方法が提案された(特公昭57-40096号、特公昭58-13503号公報)。上記公報記載の方法によれば、ガラス中のOH基量を~50ppb程度とすることが可能であつて、ファイバ

(7)

である。著しい場合には、ファイバ伝送に耐えられない程の伝送損失増加をもたらした。

これらの現象は、ファイバーを構成する又はファイバーを囲む材料中の水素が拡散移動してコア部に達し、コア部に存在する既述の欠陥と結合してOH基を生成するためもたらされると考えられている。

以上詳述した現象は、従来方法により得られるファイバでは未だ欠陥が多く、長期的信頼性に劣ることを意味することは明らかである。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、上述の従来方法によるファイバーの問題点を解消して、コア相当部のガラスの構造的欠陥を極力少なくし、しかも低損失、高品質かつ長期信頼性を有する光ファイバー用母材の製法を提供するところにある。

(問題点を解決する手段)

(9)

の伝送損失特性に及ぼすOH基の影響をなくすることができる。

しかしながら、上記公報記載の方法により塩素含有高温雰囲気にて低OH基化したGeO₂等のドーパントを含むファイバでは、以下に説明するような、低OH基化に起因する新たな問題が生じた。

その第1は、γ線や中性子線等の放射線によりファイバに紫外域の吸収が発生し易くなることである。例えば放射線照射前に波長0.85μmにおける伝送損失が25dB/kmであつたファイバーが、放射線照射後には100dB/kmにも損失増大し、塩素含有高温雰囲気により低OH基化しない場合に比して10~50倍も吸収が増加した。

第2には、塩素含有高温雰囲気により低OH基化したコア部にGeO₂を含有するファイバを密閉された雰囲気もしくはケーブル構造中に放置するとき、1~10年の期間中に再びOH基吸収が起きてしまうこと

(8)

本発明者らは鋭意研究の結果、上述の問題点を解決する手段として、スート母材のコア相当部に若干のP₂O₅を添加して、コアとクラッド部の加熱時の収縮のし易さを調整することで、クラッド部のみにフッ素を添加せしめて、コア・クラッド間の屈折率差を大とし、併せて、少なくともコア部のOH基はOD基に置換された構造となるように処理することを考えつき、本発明に到達した。

すなわち本発明は、コア相当部がP₂O₅を含有する石英からなり、クラッド相当部が純石英である光ファイバ用石英系多孔質母材を焼結して透明ガラス母材を製造する方法において、該多孔質母材を重水素系ガスを含むガス雰囲気にて加熱処理した後、フッ素系ガスを含むガス雰囲気にて加熱処理し、それによりコア相当部にはOD基を少なくとも1~20ppm添加し、クラッド部にのみフッ素を添加することを特徴とする光ファイバ用ガラス母材の製造方法を提供する。

(10)

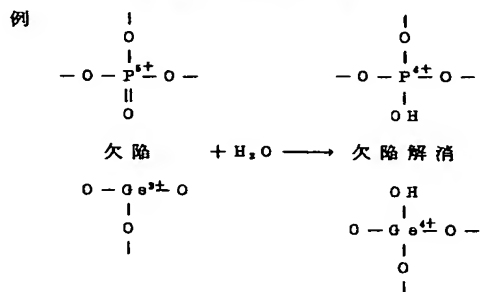
シート母材製造時にコア部に P_2O_5 を添加すると、かかるシート母材を高温加熱処理する場合、 P_2O_5 添加部分の収縮は P_2O_5 無添加の部分と比べて早くなるため、コア部はクラッド部に比べ早く収縮する（すなわちガラス化する時間が短くなる）。従つて、コア・クラッド間の屈折率差 Δn を大きくするために、クラッドにのみフッ素を添加するには、シート母材作成時にコア相当部に P_2O_5 をドープしておき、高温加熱処理によりコア部を早く収縮させ、その後の高温加熱処理途中のある時期に、雰囲気内にフッ素ガスを投入しても、シート母材の早く焼結したコア相当部の最外周部がフッ素のコア内部浸透を抑える働きをするため、フッ素はコア内部に添加されずにクラッド相当部にのみ選択的に添加されることとなり、このことはすでに知られている。

このような P_2O_5 添加の効果について、本発明者らが実験により得た知見に基づき説明す

00

の再吸収が起こつてしまう。この事実もすでに知られている。

ガラス中に P_2O_5 が多いと、欠陥に由来する紫外部吸収が大きくなり、この欠陥に由来する吸収は OH 基を添加すると減少することを本発明者らは実験により確認した。これは欠陥と OH が結合するためである。



欠陥を少なくするためには少なくとも 1 ppm 以上の OH 基が存在する方が好ましいことが、本発明に到る過程で判明した。事実、ファイバ化して伝送損失を調べたところ、0.65 μm 近傍での欠陥に由来する吸収は殆んどな

03

る。第10図はガラス母材中の P_2O_5 量(mol%)と透明ガラス化温度の関係について本発明者らが得た実験データである。この図より、 P_2O_5 を添加した石英系多孔質母材の収縮は純石英に比べ低い温度で起り、早く透明ガラス化する。 P_2O_5 が多い程より低温となることが判る。このことから、コア部のみを早く収縮させたい時は少なくとも P_2O_5 が 0.25 mol% 以上必要で、これによりクラッド部より 50℃ 低い温度で収縮し、透明ガラス化する。しかし、あまりに P_2O_5 の量が多いと、収縮が早く、母材中に気泡が残りがち、本発明者等の実験範囲では 0.5 mol% 以上は好ましくなかつた。

なお、コア部のみを収縮させる P_2O_5 量は重量%で言えば 0.01~5 重量%の範囲が好ましい。

しかしこのように P_2O_5 が添加された箇所は欠陥を生成し易いうえに、また欠陥も多く存在する。このために耐放射線特性や OH 基

02

くなつた。これは OH 基が欠陥を解消していることを示している。

しかしながら、OH 基量が多いと、OH 基に由来する波長 0.95 μm , 1.24 μm , 1.39 μm に大きな吸収があり、光ファイバ通信に用いられる波長 1.30 μm における伝送損失値を大きくする。このため許容される OH 量は 0.3 ppm が限度とされている。したがつて OH 量を増やすと、欠陥を解消できるものの、逆に 1.30 μm での伝送損失を大きくする。

また一方、 P_2O_5 を添加したガラスでは、さらに 1.55 μm 近傍に P-OH に由来する吸収が存在することが知られている。これも 1.55 μm 帯での光伝送に対して悪影響を及ぼす。

このようなジレンマを解決する方法として、本発明者らは上記の P_2O_5 に由来する^{欠陥および}欠陥の生成のし易さを、OD 基で置換して解消することを見出した。この理由は次のごとくである。表1は OH および OD の振動吸収波長と

04

各振動吸収波長での1000ppmの吸収強度(dB/cm)を示す。OH基の $0.94, 1.24, 1.39\mu\text{m}$ での吸収に対応するOD基の吸収は、表1に示すとおり夫々、 $1.28, 1.68, 1.88\mu\text{m}$ での吸収であるが、一般にOH基の吸収に対応するOD基の吸収の強度は、OH基の約0.57倍であることが知られている。

例えば $1.30\mu\text{m}$ でOH基1ppm添加量に対する吸収増は $0.6\text{dB}/\text{cm}$ であるが、OD基1ppmでは $0.01\text{dB}/\text{cm}$ となる。このためOH基0.3ppmでの $1.30\mu\text{m}$ での吸収増と同じになるOD基量はおよそ20ppmである。従つてOD基の量は1~20ppmが好ましい範囲である。

表 1

吸収波長(μm)		1000ppmの吸収強度(dB/cm)	
-OH	-OD	-OH	-OD
0.60	0.81	6	35
0.645	0.87	1	0.6
0.68	0.92	4	2
0.72	0.97	70	40
0.82	1.11	4	2
0.88	1.18	90	51
0.948	1.28	1000	570
1.13	1.52	110	63
1.24	1.68	2800	1596
1.38	1.87	65000	37050
1.90	2.56	10300	5871
2.20	2.97	260000	148200
2.72	3.67	1000000	570000

09

08

さらに本発明者らは、 D_2O (重水)によるOD基化は、高温下、 Ca 等の脱水剤で積極的にスート中のOH基を除きながら行なえば、反応が活発に進むことも見出した。すなわち、コア部のOH基を除き、OD基と置換するには、スート母材コア部の焼結が進行する前に、 D_2O (重水)もしくは D_2 (重水素)ガスを含んだ雰囲気にて、スートの収縮が著しくは起きない程度の温度で処理することにより実現できる。さらに該OD基量を調整するには、同時に塩素系ガスを添加するか、OD基置換後、塩素系ガス雰囲気中で脱水すればよい。

(実施例)

以下添付図面を参照して本発明を実施例により詳細に説明する。

第2図は、火炎加水分解反応によつて、本発明のスート母材を生成する方法を示す概略図である。

多心管バーナである上バーナ3A及び下バ

ーナ3Bを用いて、燃焼ガスとして酸素を供給口4から、水素を供給口5から供給して、多心管バーナの最も外側の環状ポートとその内側ポートより噴出させる。同時に原料ガスとしての SiCl_4 をArガス等の不活性ガスをキャリアガスに用いて、供給口7から供給して多心管バーナの中心ポートから送り込み反応させる。また、原料ガスがバーナの先端より数mm離れた空間で反応する様に遮蔽用としてArガスを供給口6より供給して、中央ポートの次の環状ポートより噴出させる。このような状態で、ガラス微粒子体のロッド即ちスート母材を得るように、回転する出発母材8の先端から軸方向にガラス微粒子を堆積させる。

次いで、第3図に示すように、コア相当部9のドーパント P_2O_5 量もしくはカサ密度を局部的に高くするために、上バーナ3Aの供給口4から8 $\text{L}/\text{分}$ の割合で酸素を、供給口6から2 $\text{L}/\text{分}$ の割合でArを夫々供給し、供

07

06

給口5から水素を3ℓ～8ℓ/分、供給口7からSiO₂を10～50cc/分の範囲で供給する。上バーナ3Aは、ドーパント濃度あるいはカサ密度を局所的(11Aと11Bの間)に高くする働きと共に、クラッド相当部10を合成する働きも兼ねている。カサ密度を局所的に高くするには水素の流量を上げ、コア相当部の表面温度を高くするとよい。

一方、下バーナ3Bは、コア部を合成する働きを持ち、供給口7からPOCl₃を20cc/分及び、SiO₂を200cc/分の割合で同時に供給し、O₂/H₂火炎点中で燃焼させればよい。またGeO₂を添加する場合には同時にGeOCl₄を供給すればよい。なお、上記の条件は一例であつて、本発明を限定するものではない。以上の如くして、コア相当部のP₂O₅濃度又はカサ密度がクラッド部より高いスート母材が製造できる。

次に上記スート母材を純石英から成る炉心管やアルミナ製の炉心管などの耐熱性のある

炉心管に挿入して高温加熱することで重水ドーブ脱水及び焼結する。

この際、まず該スート母材を重水ドーブすることに主眼を置いて、例えば600℃～1100℃の温度範囲でH₂Oガス5ℓ/分、重水ガス0.5ℓ/分程度供給される雰囲気内で処理することが好ましい。重水の使用はOD置換が目的であり、D₂, HD₂, CD₄,等の重水素系ガスを用いることができる。また重水の純度は99.5%以上であることが好ましい。なぜなら重水の不純物は主にH₂Oであるため、OH基の残存を招くからである。重水化温度が600℃以下ではスート母材内のH₂O, OH基を除去することはできず、かつ重水素化にも時間がかかり不利となる。また重水雰囲気下で1100℃以上加熱にするとジャケット部のスート母材も収縮が起こり始め、第二段階でフッ素系ガスを投入しても、スート母材のカサ密度が全体にわたって高くなつてしまうために、フッ素をスート母材ジャケット部に添

09

04

加するのが困難となる。

上記第一段階の加熱処理に引続いて、フッ素の添加を主眼とした第二段階の加熱処理を行う。この場合の温度は火炎加水分解反応で得られたスート母材内コア部のP₂O₅の添加物の分布とカサ密度分布に依存するが、概ね1150℃±150℃の範囲が好ましい。即ち、スート母材を上記構成にすることにより、1000℃前後でコア相当部の少なくとも最外周部11Bが焼結し、その後、1600℃以上でスート母材全体が焼結完了するまでの加熱処理中に雰囲気ガスをフッ素系ガスとして、フッ素をクラッド相当部10のみに添加することができる。

換言するならば、スート母材のコア相当部9内にフッ素が添加されぬような条件でフッ素系ガスを投入するためには、スート母材の焼結処理において、コア部の少なくとも最外周部11Bの相対密度が高くなつた時点で、フッ素系ガスの投入を開始すれば良い。具体的にはコア部の少なくとも最外周部11Bの

相対密度が0.45以上が好ましい。

従つて、温度分布が均一で昇温速度がα(℃/分)の炉心管で加熱処理した場合、コア相当部の少なくとも最外周部11Bの相対密度が0.45となつた温度T₁からクラッド相当部の相対密度が0.45となる温度T₂までの間にフッ素系ガスを投入すれば良い。この場合、温度差ΔT=T₂-T₁が大きい程、フッ素系ガスを投入する温度の許容誤差も大きいことになり、温度制御が容易になる。逆に言えば、ΔTが小さい程、投入温度の厳密な制御が要求され、不利である。

ΔTを大きくするには、第3図で示すP₂O₅濃度のコア部の高さΔ₁が高い程好ましい。しかしながら、Δ₁を高くしすぎると焼結時に気泡が発生し易くなり、好ましくない。そのためΔ₁=0.1～3重量%(P₂O₅のガラス母材に対する比)の範囲となるよう火炎加水分解を行うことが好ましい。

例えば、第4図に示すようなドーパントの

04

04

P_2O_5 濃度分布が(A)、(B)の2つの場合を比較する。ここで r はスート母材の中心軸からの径方向距離であり、 r_1 はスート母材のコア相当部の半径、即ち、コア相当部9の最外周部11Bの位置であり、 Δr は微小距離で、 $r_1 + \Delta r$ は第3図でのクラッド相当部10の最内周部11Aの半径である。なお、 Δr は約1~2 μ m程度であるが、この値に限定されるものでもない。

第5図はこれら添加物の P_2O_5 濃度の相違する2つのスート母材(A)、(B)を昇温速度16℃/分の加熱炉にて加熱した場合のスート母材(A)、(B)の温度に対する相対密度の変化を示す。第5図中の曲線 A_{r_1} 及び B_{r_1} はそれぞれスート母材(A)および(B)のコア相当部の最外周部11Bの相対密度の変化を示し、曲線 $A_{r_1 + \Delta r}$ 、 $B_{r_1 + \Delta r}$ はそれぞれスート母材(A)及び(B)のクラッド相当部の最内周部11Aの相対密度の変化を示す。

第5図に示す如く、スート母材内のコア相

図

第6図(a)、(b)にそれぞれ示す P_2O_5 濃度及び相対カサ密度分布を有するシングルモードファイバ用スート母材を800℃の加熱炉に投入し、第7図のグラフに示す如く、 D_2O ガスを100cc/分、 H_2 ガスを10L/分の割合で供給する雰囲気下で60分間保持し、1000℃まで昇温し、途中で D_2O ガスのみを止め、次いで塩素ガスを200cc/分流し60分間保持した後、 BF_3 ガス150cc/分をさらに添加しながら1時間かけて1300℃まで昇温し、次いで純粋 H_2 ガスの雰囲気下で1500℃以上に昇温して透明ガラス化を行つた。

得られたガラス母材の屈折率分布を、第6図(c)に示す。コア相当部は純粋石英の屈折率分布を有しており、一方、クラッド相当部はフッ素添加量に対応する屈折率の低下を示した。XMA元素分析(エックス線マイクロアナライザー)を行つたところ、コア相当部は全くフッ素元素を含まないことが確認された。製品ファイバのコア部は Δn 値で0%、クラッド部は-0.30%

図

当部の最外周部11Bの相対密度が0.45に達してからクラッド相当部の最内周部11Aの相対密度が0.45に達する迄の温度差 ΔT は、(A)のスート母材の ΔT_A 方が(B)のスート母材の温度差 ΔT_B よりも大きい。その分だけ、(A)のスート母材の温度制御が容易となる。カサ密度分布についても同様のことが言える。

コア部の少なくとも最外周部11Bでの P_2O_5 濃度及びカサ密度を同時に高くするのが最も有利であるが、どちらかを選択しても本発明の効果を達成することが可能である。

なお、コア部への GeO_2 等屈折率調整剤の添加の有無にかかわらず、以上に示した効果は達成できる。

又、コア相当部のOD量を調整する必要がある場合は、重水素化前後もしくは重水素化時に塩素系ガスを含んだ雰囲気とし、1000~1200℃の温度でスート母材の急激な収縮が起きないように処理すれば良い。

実施例1

図

であつた。OD量は1ppm存在していた。また波長0.63 μ m域に存在する紫外吸収はなく、200℃に高温加熱処理してもOH基の吸収増は全くみられなかつた。従来のファイバーでは上記条件での加熱処理によつてOH基の吸収増がみられている。

比較例1

実施例1の効果を確認するため、第2図のコア用バーナー(下バーナー)3Bを用い、供給口7から P_2O_5 を全く供給しないでスート母材を製造した。

このスート母材を実施例1と同様な焼結条件で透明ガラス化を行い、得られたガラス母材のXMA分析を行つたところ、コア相当部とクラッド相当部に関係なく均一にフッ素が分布していた。そのため屈折率分布は実効的に Δn を高めることができないことが確認できた。

実施例2

第6図(a)、(b)に示すドーパント濃度、相対カサ密度分布を有するシングルモードファイバ用

図

スタート母材を 800℃ の加熱温度に投入し、塩素ガスを 100 cc/分及び H₂O ガスを 5 L/分の割合で供給し、しかも D₂O が 2 容量 % 存在する雰囲気中で 3℃/分の昇温速度で 1050℃ まで加熱し、次いで D₂O の供給のみを止め、BF₃ ガスを 150 cc/分の流量で投入して 1300℃ まで加熱し、次いで、純粋 H₂O 雰囲気中で 1600℃ 以上に加熱して透明ガラス化を行つた。

得られたガラス母材の屈折率分布は第 8 図に示すとおりで、コア相当部は純石英に対応する屈折率を有し、 Δn 値で 0 %、一方クラッド相当部はフッ素添加量に対応する屈折率の低下を示し、 Δn 値は -0.15 % であつた。XMA 分析を行つたところ、コア相当部には全くフッ素元素が含まれていないことが確認された。

実施例 3

第 6 図 (a), (b) に夫々示す P₂O₅ 濃度及び相対カサ密度分布を有するシングルモードファイバー用スタート母材を 800℃ の加熱炉に投入し、D₂O を 1 cc/分、塩素ガスを 100 cc/分、H₂O ガスを

め

3 A の供給口 5 から水素を 2 L/分供給する一方、供給口 7 から P₂O₅ を全く供給しないでスタート母材を製造した。その結果、カサ密度分布は第 6 図 (b) のような分布になつた。このスタート母材を実施例 1 と同様な焼結条件で透明ガラス化を行い、得られたガラス母材の XMA 分析を行つたところ、コア相当部とクラッド相当部に関係なく均一にフッ素が分布していた。

実施例 4

第 6 図 (a), (b) にそれぞれ示す P₂O₅ 濃度 (a) および相対カサ密度分布を有するシングルモードファイバー用スタート母材を 800℃ の加熱炉に投入し、O₂ ガスを 50 cc/分、D₂O ガスを 10 cc/分、H₂O ガスを 10 L/分の割合で供給する雰囲気中で、15 分間保持した後、40℃/分の昇温速度にて 1000℃ まで昇温し、1000℃ に到達した時点で D₂O ガスの供給のみを止める。次いで O₂ ガスを 200 cc/分流しながら 1100℃ まで昇温した後、BF₃ ガス 150 cc/分 をさらに添加しながら 1 時間かけて 1300℃ まで昇温

め

10 L/分の割合で供給する雰囲気中で 3℃/分の割合で 1100℃ まで昇温し、次いで D₂O ガスと塩素ガスを止め、BF₃ ガスを 150 cc/分の速度で投入して 1300℃ まで昇温し、次いで純粋 H₂O ガス 10 L/分に BF₃ を 10 cc/分添加した雰囲気中で 1500℃ 以上に昇温して透明ガラス化を行つた。

得られたガラス母材の屈折率分布を第 9 図に示す。ガラス母材の周辺部は第 9 図中に波線に示すよう垂直となつていた。これは透明化する際、フッ素添加雰囲気とすることでガラス中のフッ素の揮散が抑えられることを意味している。コア相当部は純石英の屈折率を有しており、一方、クラッド相当部はフッ素添加量に対応する屈折率の低下を示した。XMA 分析を行つたところ、コア相当部は全くフッ素元素を含まないことが確認された。製品ファイバのコア部は、 Δn 値で 0 %、クラッド部は -0.25 % であつた。またこのファイバ中の重水量は約 2 ppm であつた。

比較例 3

実施例 3 の効果を確認するため、上バーナ

め

し、次いで純粋 H₂O ガス雰囲気としてさらに 1500℃ 以上に昇温して透明ガラス化を行つた。

得られたガラス母材の屈折率分布を、第 6 図 (c) に示す。コア相当部は純石英の屈折率分布を示しており、一方クラッド相当部はフッ素添加量に対応する屈折率の低下を示した。XMA 元素分析 (X 線マイクロアナライザー) を行つたところ、コア相当部は全くフッ素元素を含まないことが確認された。製品ファイバのコア部は Δn 値で 0 %、クラッド部は -0.30 % であつた。OH 基は 1 ppm 存在していた。また波長 0.65 μm 域に存在する紫外部吸収はなく、200℃ に高温加熱処理しても OH 基の吸収増は全くみられなかつた。従来のファイバーでは上記条件での加熱処理によつて OH 基の吸収増がみられている。

実施例 5

第 7 図 (a) に示すドーパント濃度を有するシングルモードファイバー用スタート母材を 800℃ の加熱温度に投入し、塩素ガスを 100 cc/分及び H₂O ガスを 5 L/分の割合で供給する雰囲気中で、3

め

℃/分の昇温速度で1000℃まで加熱し、1000℃において P_2O_5 を1cc/分1時間供給し、その後塩素ガスと P_2O_5 を止め、再び昇温を開始するが、この時 BF_3 ガスを150cc/分の流量で投入して1300℃まで加熱し、次いで純粋 H_2 雰囲気中で1600℃以上に加熱して透明ガラス化を行った。

なお、以上の実施例ではシングルモードファイバ用スタート母材についての場合を説明したが、マルチモードファイバ用スタート母材についても、同様に本発明の方法を実施して同じように効果を得られる。

発明の効果

以上から明らかな如く、本発明の光ファイバ用ガラス母材の製造方法によると、高温加熱中にスタート母材のコア相当部にフッ素が添加されず、スタート母材のクラッド相当部のみにフッ素を容易に添加できる。従つて、実効的に Δn が大きな光ファイバを製造することができる。

また、本発明の光ファイバ用ガラス母材の製

造方法によると、スタート母材を高温加熱焼結する際にクラッド相当部にフッ素を添加するため、少なくとも一時期フッ素系ガスを用いる場合において、その製造条件の調整が極めて容易である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は光ファイバの屈折率分布構造を説明する図。

第2図は本発明を実施するための火炎加水分解法によるスタート母材製造方法の概略図。

第3図はスタート母材内のドーパント分布を説明する図。

第4図(A)及び(B)はスタート母材内の P_2O_5 濃度分布例を示す図。

第5図は、第4図(A)及び(B)の場合のスタート母材内の径方向の相対密度の昇温(16℃/分)による変化を示す。

第6図(a)、(b)及び(c)は、本発明の実施例におけるスタート母材の P_2O_5 濃度分布、相対密度分布及び屈折率差分布を示すグラフ。

09

09

第7図は、本発明の実施例1におけるスタート母材の処理条件を説明する図。

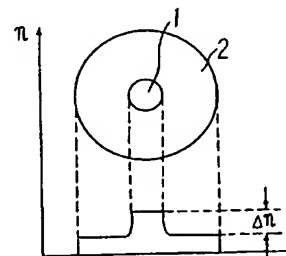
第8図は、本発明の実施例2のスタート母材の屈折率差分布を示す図。

第9図は、本発明の実施例3のスタート母材の屈折率差分布を示す図。

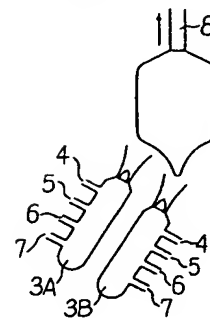
第10図は、ガラス母材中の P_2O_5 量(mol%)と透明ガラス化温度の関係を示すグラフ。

代理人 内 田 明
代理人 萩 原 亮 一

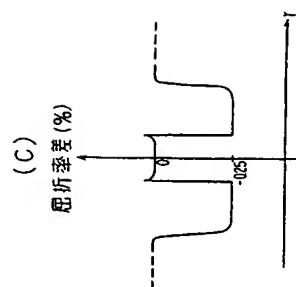
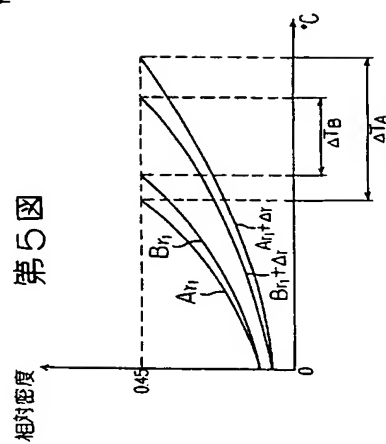
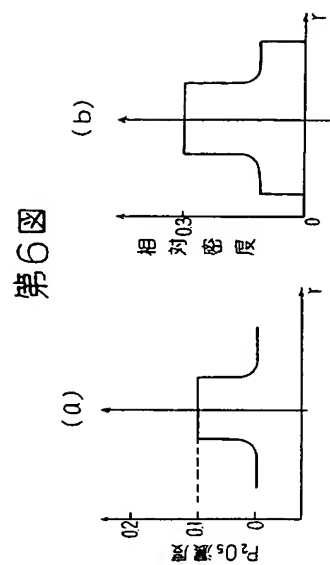
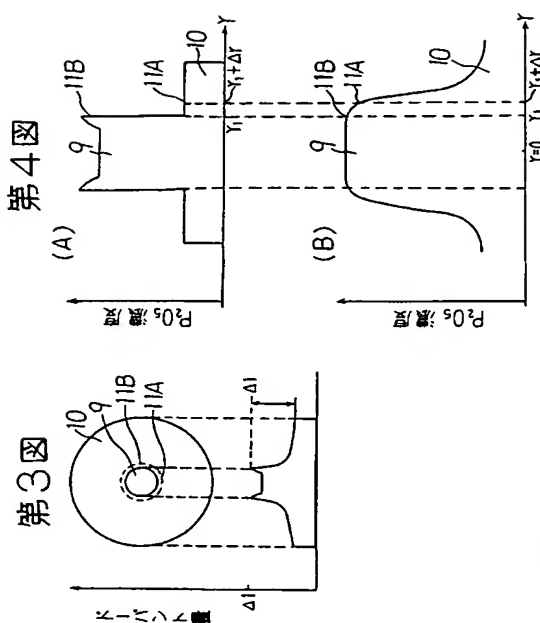
第1図



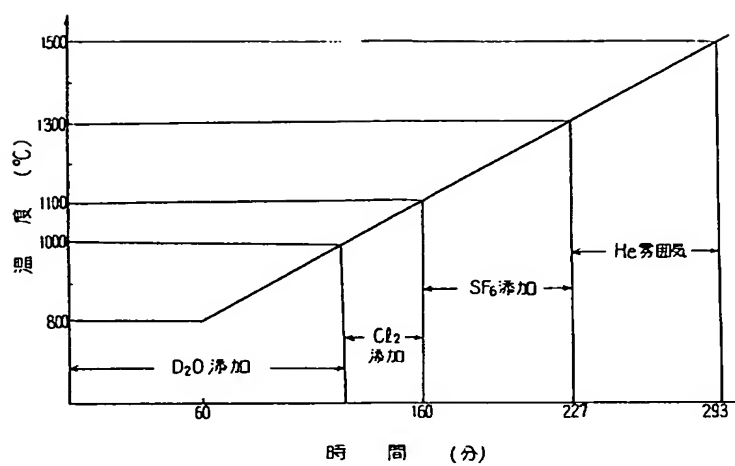
第2図



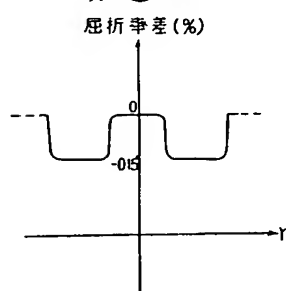
09



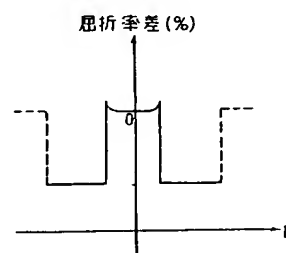
第7図



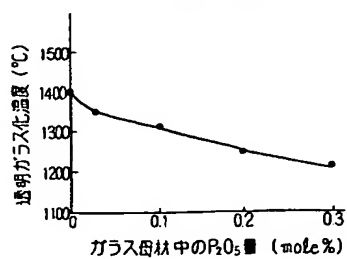
第8図



第9図



第10図



THIS PAGE BLANK (USPTO)